

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-111215

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/30

(21)Application number : 06-271841

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.1994

(72)Inventor : TSUCHIDA MINORU
SUZUKI TOSHIAKI

(54) SEPARATOR FOR BATTERY AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the liquid absorptiveness, liquid retainability, and tensile strength by mixing polyolefin short fibers containing copolymer of ethylene-vinyl alcohol with polyolefin short fibers having fine pores at the surface in a specific mix proportion, and subjecting it to a process like paper-making.

CONSTITUTION: Polyolefin short fibers A contain copolymer of ethylene vinyl alcohol while polyolefin short fibers B have fine pores at the surface, and these two types of short fibers A, B are mixed together and subjected to a process like paper-making, and the obtained sheet is used as a separator for a battery. At this time, the mix proportion of A and B should be 90:10 thru 50:50, and the polyolefin be either polyethylene or polypropylene, and the rate of voids in the fiber B be 20-70%. The manufacturing procedures include dispersing the fibers A and B in water in a mix proportion of 90-50vs. 10-50 percent by weight so that a slurry is formed, which is subjected to a wet type paper-making process. The obtained sheet is subjected to a heating process so that entangled fibers are joined with one another, and a separator for battery is accomplished, which presents excellent liquid absorptiveness, liquid retaining property, and tensile strength.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-111215

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
10/30	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平6-271841	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成6年(1994)10月12日	(72)発明者	土田 実 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72)発明者	鈴木 利昭 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 竹内 守

(54)【発明の名称】 電池用セパレータおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 吸液性と保液性及び引張り強度に優れたアルカリ二次電池に好適な電池用セパレータおよびその製造方法を提供する。

【構成】 エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維(A)と、表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維(B)との混抄比率を90:10~50:50とした電池用セパレータおよびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維（Ａ）と、表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維（Ｂ）との混抄シートであって、前記（Ａ）対（Ｂ）の混抄比率が90：10～50：50であることを特徴とする電池用セバレータ。

【請求項2】 エチレンビニルアルコール共重合体が、エチレン含有量20～45モル％、ケン化度98％以上である請求項1記載の電池用セバレータ。

【請求項3】 表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維（Ｂ）の空隙率が20～70％である請求項1記載の電池用セバレータ。

【請求項4】 エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維（Ａ）と、表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維（Ｂ）とを90～50重量％対10～50重量％の配合比で水中に分散させてスラリーを形成し、これを湿式抄造法によりシート化し、加熱処理して交絡した繊維相互の間を接合することを特徴とする電池用セバレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はニッケル-カドミウム電池やニッケル-水素電池等で知られているアルカリ二次電池用のセバレータおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からアルカリ二次電池用のセバレータとしてはナイロン等のポリアミド繊維やポリエチレン等のポリオレフィン繊維からなる乾式法で製造された不織布が用いられている。しかし、これらの繊維からなる不織布は、親水性を向上させる目的で、表面改質処理をして親水化することが行なわれている。なお、近年に於ては、電解液との親和性や保液性を向上するためにエチレンビニルアルコール系共重合体成分を具備した繊維が用いられており、その代表例として耐アルカリ性のポリオレフィン系繊維の表面を浸漬等によりエチレンビニルアルコール系共重合体樹脂で被覆した繊維から形成されたものや、エチレンビニルアルコール系共重合体繊維よりなる不織布（特開昭64-81165号公報参照）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の技術のうち、ナイロン等のポリアミド繊維を用いたセバレータは、充電時に発生する酸素ガスにより酸化劣化するという問題があり、更に電池内の温度は、充放電により80℃付近まで上昇するため、ナイロン等のポリアミド繊維を用いたセバレータが劣化し、強度が著しく低下するという耐熱アルカリ性に問題点を有している。一方、ポリエチレン等のポリオレフィン繊維を用いたセバレータは、耐薬品性に優れているが、親水性が低いために、電解液との親和性や保液性が劣り、更に充電時に発生する

ガスの透過性が悪く、密閉型電池では、充電時に電池の内圧が上がり、破裂する危険性があるという問題を有している。

【0004】このようなポリオレフィン繊維を用いたセバレータの欠点を改良するために、エチレンビニルアルコール共重合体を含浸等によりポリオレフィン繊維を用いたセバレータの繊維表面に被覆したり、エチレンビニルアルコール共重合体を鞘成分とし、ポリオレフィンを芯成分とした複合繊維をセバレータに用いることが行なわれている（特開平3-257755号公報）。しかし、このようなエチレンビニルアルコール共重合体とポリオレフィンとの複合化は、ある程度電解液との親和性を向上させることが可能であるが、電解液に対する吸液性などの特性は十分改善されていないために、更にシートに対して表面改質を行ない、これらの特性を向上させる必要がある。本発明の目的は、エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維と、表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維とを組み合わせることにより、各繊維又は混抄シートの表面改質を行なうことなく、優れた吸液性と保液性とを有する電池用セバレータを提供すること、およびかかる電池用セバレータの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するためになされたもので、その概要は下記のとおりである。エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維（Ａ）と、表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維（Ｂ）とよりなる混抄シートであって、前記（Ａ）対（Ｂ）の混抄比率が90：10～50：50であることを特徴とする電池用セバレータであり、このポリオレフィン短繊維（Ａ）および（Ｂ）に用いられているポリオレフィンは、ポリエチレン又はポリプロピレンが好適に適用される。又、表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維（Ｂ）の空隙率は20～70％としたものがより好ましい。又、上記セバレータの製造方法としては、エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維（Ａ）と、表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維（Ｂ）とを90～50重量％対10～50重量％の配合比で水中に分散させてスラリーを形成し、これを湿式抄造法によりシート化し、加熱処理して交絡した繊維相互間を接合することを特徴とする電池用セバレータの製造方法である。

【0006】以下本発明について詳細に説明する。本発明の電池用セバレータを構成するエチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維（Ａ）は、ポリエチレン又はポリプロピレン等からなるポリオレフィンを芯成分としエチレンビニルアルコール共重合体を鞘成分とする芯鞘型の繊維や、該ポリオレフィン中にエチレンビニルアルコール共重合体を分散したポリマーブレンド等の繊維、あるいは単にポリオレフィン繊維の表面

全体あるいは表面の一部を、含浸等の方法でエチレンビニルアルコール共重合体で被覆した繊維等いずれの形態を有する繊維であっても差支えない。

【0007】上記の本発明で用いられるエチレンビニルアルコール共重合体は、エチレン含有量が20～45モル%、ケン化度98%以上であるものが好ましく、このエチレン含有量が20モル%未満では含水状態における引張り強度などの機械的特性が劣り、45モル%を越えると親水性が低下し、保液性が損なわれる。又、本発明の電池用セバレータを構成する表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維(B)は、ポリエチレン又はポリプロピレン等よりなるポリオレフィン繊維の紡糸時に発泡剤を添加することにより繊維表面層を発泡させるか、溶解または熔融状態のポリオレフィンと異種ポリマーとの混合物を紡糸し相分離した表面、つまり、表面の海島構造の前記異種ポリマー成分を溶剤抽出等により除去することにより得られる。又、本発明でいうポリオレフィン短繊維(B)の表面を構成する微細な細孔の空隙率(下式による)は20～70%であることが好ましい。

空隙率 = $\{(A-B)/A\} \times 100 (\%)$

但しA: 直径から計算した繊維度(デニール)

B: 重量繊維度(デニール)

【0008】上記に於て空隙率が20%未満の繊維からなるシートは、良好な吸収性や吸液速度を示さず、逆に空隙率が70%を越えると繊維の紡糸性が低下する。又、前記短繊維(B)は、表面積が大きいために、電解液の保液性等に優れるものであるが、この繊維を単独でシート化するのは困難である。すなわち、前記短繊維(B)のシート中の配合率は10～50重量%であり、この配合率が50重量%を越えて多いと抄造性が低下するため、得られる湿抄シートの地合や、機械的強度が劣り、目的とする用途に用いることができない。逆に10重量%未満では、吸水性が低下するのでセバレータの機能が低下し好ましくない。

【0009】本発明の電池用セバレータの製造方法は通常の製紙に用いられる湿式抄造方法が用いられる。すなわち原料繊維である表面に微細な細孔を有するポリオレフィン短繊維(B)の規定量と、エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維(A)の規定量を、水中で攪拌し混合離解し、好ましくは固形分濃度が0.5%以下になるよう濃度調整したスラリーを長網式、円網式等の湿式抄紙機に適用し、連続したワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水し、その後ドライヤーで乾燥してシートを得る方法である。その際前記の湿式抄造法により得られるシートを構成する短繊維同士を熱融着させシート全体の強度を大幅に向上させるために抄造装置のドライヤーの加熱温度の利用や熱カレンダー等の加熱圧着装置を用いて交絡した繊維同志を接合することが必要である。なお、エチレンビニルアルコール共重合

体を含むポリオレフィン短繊維(A)は、水分の共存化で加熱すると繊維自体が自己接着性を示すため配合率によっては本発明のセバレータシート中にバインダーの添加なしにハンドリング可能なシートを得ることが出来るが、必要によりバインダー機能を有するポリビニルアルコール繊維や化学バルブおよびポリオレフィン系の繊維をバインダー繊維として併用することも可能である。また通常製紙に用いられている各種の紙力増強剤、分散剤、消泡剤、合成粘剤や顔料成分等の添加剤を配合することもできる。

【0010】本発明の湿式抄造法により得られるセバレータとしてのシートは、乾式法に比べて細孔径の分布が均一であり、かつ厚みの薄いシートが得られるため、ガス透過性が良好で電池の容量を大きくすることができる等の優れた特性を有している。

【0011】

【実施例】本発明の実施例および比較例の試料を作成し、吸液性、保液性、引張強さについて比較試験を行った。試料作製に当たり用いられた湿式抄造法は下記のとおりである。10リットルの水を入れたポリバケツ中に往復回転式アジテーターの羽根を入れ攪拌し、この中に下記の実施例1～2および比較例1～2で調製したポリオレフィン短繊維(A)と(B)をその総量が50gとなるように投入し、10分間混合離解分散した。途中界面活性剤(丸菱油化工業社製 商品名DPM-20)を前記繊維原料に対して0.3%添加し、終了時、合成粘剤(ポリエチレンオキサイド: 製鉄化学工業社製 商品名アルコックス)を対原料1%添加し、抄造原料を調整した。この分散液から規定量を採取しTAPPIに規定する標準手漉き装置を用いてウェットシートを作成した。その後プレス脱水を行い、125℃に加熱調整したヤンキー式ドライヤーを用いて乾燥し坪量50g/m²の試験用のシートを得た。

【0012】実施例1

エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維(A)(大和紡績社製商品名UBF エチレン含有量: 30モル%、2d×5mm)60重量%と、ポリエチレン微細孔短繊維(B)(宇部日東化成社製 空隙率: 40%、1d×5mm)40重量%とを前記条件で湿式抄造し本発明の電池用セバレータを得た。

【0013】実施例2

エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維(A)(大和紡績社製商品名UBF エチレン含有量: 30モル%、2d×5mm)60重量%と、ポリプロピレン微細孔短繊維(B)(宇部日東化成社製 空隙率: 20%、1.5d×5mm)40重量%とを前記条件で湿式抄造し本発明の電池用セバレータを得た。

【0014】比較例1

エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維(A)(大和紡績社製商品名UBF エチレン

含有量；30モル%、2d×5mm)30重量%と、ポリエチレン微細孔短繊維(B)(宇部日東化成社製 空隙率；20%、1.5d×5mm)70重量%とを前記条件で湿式抄造し比較用の電池用セバレータを得た。

【0015】比較例2

エチレンビニルアルコール共重合体を含むポリオレフィン短繊維(A)(大和紡績社製商品名UBF エチレン含有量；30モル%、2d×5mm)60重量%と、ポリエチレン微細孔短繊維(B)(宇部日東化成社製 空隙率；20%、1.5d×5mm)5重量%との他に、

10 微細な細孔のないポリプロピレン短繊維(大和紡績社製商品名PZ；2d×5mm)35重量%とを前記条件で湿式抄造し比較用の電池用セバレータを得た。

【0016】比較試験は吸液性、保液率、引張強さの3点について行なった。試験条件は下記のとおりである。

1) 吸液性：15mm×200mmの水分平衡状態の試験片を垂直に保持し、30重量%の水酸化カリウム水溶液に接触させ、10、60、180秒間に上昇した試験片巾の中央の位置までの高さをmm単位で読みとる。 *

表1 吸液性及び保液性の試験結果

試 料	吸 液 性 (mm)			保 液 率 (%)	引張強さ (kg)
	10秒	60秒	180秒		
実施例1	4	16	38	700	4.3
実施例2	3	13	33	650	3.7
比較例1	5	16	39	710	1.5
比較例2	0	3	7	210	3.6

【0018】

【発明の効果】本発明の電池用セバレータは、使用材料の適切な選択と短繊維(A)成分と(B)成分の適切な比率により、吸液性、保液性および引張強さに優れた電

*2) 保液率：水分平衡状態の試験片(質量 W_0)を30重量%の水酸化カリウム水溶液に室温で浸漬し、アルカリ水溶液を充分吸収させた後、液中から引き上げて10分後の質量(W_1)を測定し次式によって算出する。

$$\text{保液率}(\%) = \{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100$$

3) 引張強さ：JIS P 8113に準じた。

上記において、吸液性(180秒)で30mm以上、保液率で300%以上、引張強さで2.0kg以上を実用上問題のないレベルとして評価した。表1に実施例1、2および比較例1、2で得られた電池用セバレータの吸液性および保液性および引張強さの試験結果を示す。表1から明らかなとおり、実施例1～2の電池用セバレータは、吸液性、保液性、引張強さの全てにおいてバランスの良い特性値を示したが、これに対し比較例1の電池用セバレータは引張強さに劣り、比較例2の電池用セバレータは吸液性、保液性に劣るものであった。

【0017】

【表1】

池用セバレータを提供するものであり、特に表面処理等の親水化処理を行わなくても吸液性と保液性に優れた電池用セバレータを容易に製造する方法を提供するものである。